



JC971 U.S. PTO
09/779300



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 05 332.7

Anmeldetag: 8. Februar 2000

Anmelder/Inhaber: Peter Kwasny GmbH, Gundelsheim/DE

Bezeichnung: Aerosolzubereitung für Zweikomponenten-
Lacksprühdosen

IPC: C 09 D 133/08

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. Dezember 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**



5 Beschreibung:

10 Die Erfindung betrifft eine Aerosolzubereitung für Zweikomponenten-Lacksprühdosen nach dem Oberbegriff der Ansprüche 1, 4 und 6, insbesondere für Zweikomponenten-Füller, spezielle Basislacke, Zweikomponenten-Einschicht-Decklacke und Zweikomponenten-Klarlacke, wobei das aus OH-gruppenhaltigen
15 Acrylharzen bestehende Lackmaterial und der aus aliphatischen Polyisocyanaten oder anderen nicht isocyanathaltigen Stoffen wie Polyamide, Polyamine und Materialien für die Michael-Addition bestehende Härter in zwei verschiedene Behälter innerhalb einer Sprühdose eingefüllt werden und erst un-
20 mittelbar vor der Verarbeitung zusammengeführt und mittels des aus einem Propan/Butan-Gemisch bestehenden Treibgases gemeinsam aus der Sprühdose verspritzt werden, und wobei das Verhältnis verdünntes Lackmaterial zu Treibgas gewichtsmäßig 75:25 bis 70:30 beträgt.

25

Als Aerosolzubereitungen für Autoreparaturlacke werden derzeit Einkomponenten-Lackmaterialien verwendet, die physikalisch oder oxidativ trocknend sind. Dies sind z.B. Kunstharz-Lacke (oxidativ trocknende Alkydharze), Nitrolacke (Nitro-Kombinationen mit Alkydharzen und Weichmachern), thermoplastische
30 Acryl-Lacke (TPA-Lacke) (Acrylatlacke, physikalisch trocknende, thermoplastische Acrylharze) und Basiseffektlacke (Uni, Metallic, Pearl, CAB-Acrylat/Polyester-Kombinationen). Als Treibgas verwendete man hauptsächlich Fluorchlorkohlenwasser-

stoffe (FCKW), wodurch man eine breite Verträglichkeit und Löslichkeit mit den unterschiedlichen Lacksystemen erreichte.

5 Nach dem Verbot von FCKW wird als Treibgas in Lacksprühdosen verstärkt Dimethylether oder ein Propan/Butan-Gemisch verwendet (DE 38 08 405 C1). Diese Treibgase haben aber den Nachteil, dass z.B. Propan/Butan mit den unterschiedlichen Bindemittelsystemen der Lackmaterialien wie z.B. Nitro-
10 kombilacke nicht unbegrenzt verträglich sind, sondern nur noch zu einem bestimmten prozentualen Anteil. Ab einem bestimmten Anteil, z.B. 75 g verdünnter Lack (bis zu 70:30) und 25 g Propan/Butan fällt das Lackmaterial aus, da Propan/Butan als Nichtlöser wirkt.

15 Das Gleiche tritt bei thermoplastischen Acrylatlacken auf, bei denen die sehr wetterechten und spezifikationsgerechten Acrylatharze aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes unverträglich mit Propan/Butan sind. Die niedrigmolekularen und weniger harten Typen zeigen dagegen eine schlechte Beständig-
20 keit gegen Superkraftstoff und Weißanlaufen im Schwitzwassertest (Spezifikation der Automobilindustrie). Auch Effektbasislacke sind weitestgehend mit Propan/Butan unverträglich.

25 Nur Kunstharz-Lacke (oxidativ trocknende Alkydharzlacke) sind weitestgehend mit Propan/Butan-Gemisch verträglich. Das unter Druck stehende, in der Sprühdose flüssige Propan/Butan wirkt wie ein aliphatischer Kohlenwasserstoff (Benzin) und lufttrocknende Alkydharze sind aliphatenverträglich.

30 Für die Lackreparatur an Metallkarossen (Stahl, Aluminium, Zink) und an Kunststoffanbauteilen (PP, EPDM, PUR, PA, PC usw.) werden Reparatursysteme mit Lacksprühdosen benötigt, die aus Primern, Füllern, effektgebendem Basislack und Klarlack
35 bestehen. Als Primer in Sprühdosen werden überwiegend Einkom-

ponenten-Nitro-Primer oder Einkomponenten-Acryl-Primer verwendet, die jedoch verschiedene Korrosionsspezifikationen auf metallischen Untergründen oder der Haftung auf Kunststoffanbauteilen nicht erfüllen. Als Füller und Klarlack existieren
5 als Sprühdosenmaterial bisher nur Einkomponenten-Füller und Einkomponenten-Klarlacke.

Mit diesen Qualitäten kann ein Profi-Lackierer nicht arbeiten, noch erfüllen diese Einkomponenten-Produkte die Spezifikationen der Automobilindustrie. Solche Produkte sind bei Füller auf Nitrokombi basiert (Nitro plus Alkydharze oder Nitro plus Acrylatharze), bei Klarlacken bestehen sie aus Einkomponenten-TPA-Acrylatharzen, physikalisch trocknend ohne chemische Vernetzung. In der täglichen Praxis der Autoreparaturwerkstätten verwendet man für die Reparaturlackierung von Kraftfahrzeugen Zweikomponenten-Füller und Zweikomponenten-Klarlacke auf Basis Zweikomponenten-Polyurethan (OH-Acrylatharze, chemisch aushärtend durch Polyisocyanate). Diese mit einer pneumatischen Spritzpistole verarbeitbaren Produkte erfüllen
15 alle Anforderungen an Verarbeitung, Trocknung, Aushärtung, Glanz, Verlauf, mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit, Lösemittelfestigkeit (Superkraftstoff) und Wetterbeständigkeit. Nur solche Zweikomponentenprodukte werden derzeit von der Automobilindustrie zur Reparaturlackierung
20 von Fahrzeugen zugelassen und freigegeben. Und nur mit einem solchen Lackaufbau sind die gesetzlichen Anforderungen von Reparaturbetrieben zu erfüllen, ein beschädigtes Fahrzeug lacktechnisch wieder in den Ursprungszustand zu versetzen.

30 Um eine zur Hochdruck-Spritzpistole vergleichbare Applikation und Arbeitsgeschwindigkeit zu bekommen, hat es sich gezeigt, dass eine Lacksprühdose eine Aussprührate von 20 bis 22 g spritzfertigem Material in 10 Sekunden erreichen sollte. Diese Technologie ist Gegenstand der DE 196 36 221 C2 der Anmelderin

und wird von dieser bei Einkomponenten-Lacksprühdosen für die Applikation von Autoreparaturlackmaterialien verwendet.

Bei der Weiterentwicklung dieser Lacksprühdosentechnologie auf
5 Zweikomponenten-Lacksprays stellte sich heraus, dass alle handelsüblichen Zweikomponenten-Füller und -Klarlacke unverträglich mit Propan/Butan als Treibgas sind, und nur Dimethylether (DME) als Treibgas zu praxisgerechten Ergebnissen führt. Die bekannten Zweikomponenten-Materialien in Sprühdosen haben aber
10 aufgrund des Treibgases DME gravierende Nachteile für den professionellen Anwender.

Wegen des niedrigeren Druckes von Dimethylether im Vergleich zu Propan/Butan kann man nicht mit dem üblichen gewichtsmäßigen Verhältnis von verdünntem Lackmaterial zu Treibgas von ca.
15 75:25 arbeiten. Um eine ausreichende Versprühung und eine feine Zerstäubung zu bekommen, braucht man gewichtsmäßig mindestens ein Verhältnis von 60:40 zwischen Lackmaterial und dem Treibgas Dimethylether. Das ergibt eine geringere Reichweite
20 bzw. Ergiebigkeit in Quadratmeter lackierter Fläche, weil sich weniger Lackmaterial und dadurch mehr Gas in der Lacksprühdose befinden. Der höhere Anteil des Treibgases führt während der Versprühung zu einer deutlichen Senkung der Materialtemperatur durch die Verdunstungskälte, was wiederum einen Druckabfall
25 und weniger Lackmaterialaustrag sowie ein ungleichmäßiges, tropfenweises Austreten des Lackmaterials aus der Sprühdose bewirkt. Auch der Verlauf ist schlechter und es bildet sich aufgrund des erhöhten Treibgasanteils ein hoher Anteil von trockenem Spritznebel, der den Verlauf und den Glanz beeinträchtigt. Schließlich erreicht man mit Dimethylether als
30 Treibgas auch nicht den für die Aussprührate gewünschten Wert von 20 bis 22 g pro 10 Sekunden. Man bleibt mit 16 bis 17 g deutlich unter dem Soll.

Als Zweikomponenten-Sprühdosen-Lackmaterialien werden bisher ausschließlich OH-gruppenhaltige Polyester- oder Acrylatharze verwendet, weil die notwendige, chemische Aushärtung mit aliphatischen Polyisocyanaten erfolgen muss. Aliphatische Polyisocyanate als Härter sind im Gegensatz zu den Füllern und Klarlacken ausreichend Propan/Butan verträglich.

Alle im Handel für Füller und Klarlack (Zweikomponenten) erhältlichen OH-gruppenhaltigen Polyesterharze haben sich jedoch als unverträglich mit Propan/Butan erwiesen, weil OH-gruppenhaltige Polyesterharze nur eine beschränkte Aromatenverträglichkeit und eine absolute Aliphatenunverträglichkeit aufweisen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Propan/Butan unter Druck in einer Sprühdose wie ein aliphatisches Lösemittel wirkt. Auch alle OH-Acrylharze in handelsüblichen Zweikomponenten-Füllern und Zweikomponenten-Klarlacken erwiesen sich als nicht ausreichend verträglich mit Propan/Butan.

Die Verträglichkeit mit Propan/Butan wird aufgrund der unmittelbaren Ausfällung nach dem Einfüllen des Propan/Butan-Gemisches in dem Verhältnis 75:25 bis 70:30 gewichtsmäßig ermittelt. Danach prüft man die Lagerstabilität der Abfüllungen, die im Spontan-Verträglichkeitstest in Ordnung waren, in einem Alterungstest in einem Trockenschrank 3 Monate bei 50°C. Erst wenn beide Tests erfolgreich sind, kann man von markttauglichen Lacksprühdosen ausgehen.

Die meisten auf dem Markt erhältlichen Zweikomponenten-Füller und Zweikomponenten-Klarlacke waren sofort unverträglich mit Propan/Butan. Der Rest überstand nicht den nachfolgenden Alterungstest. Eine geringe Anzahl Proben zeigte eine beschränkte Verträglichkeit von 90:10, 85:15 bis maximal 80:20 gewichtsmäßig, was aber für eine Sprühdosen-Applikation nicht ausreichend ist.

Handelsübliche Zweikomponenten-Füller und Zweikomponenten-Klarlacke unterteilt man in sogenannte Low Solid (LS)-Produkte mit niedrigem Festkörperanteil und Medium Solid (MS)-Produkte und High Solid (HS)-Produkte mit höherem Festkörperanteil.

- 5 Aufgrund der zukünftigen gesetzlichen VOC-Regulierungen in der europäischen Union (VOC=Volatile Organic Compound) werden zunehmend Lackmaterialien mit höherem Festkörperanteil und somit zu niedrigem Gehalt an verdunstenden organischen Lösemittel verwendet.

- 10 Zweikomponenten-MS-Klarlacke und Zweikomponenten-MS-Füller und die darin enthaltenen OH-gruppenhaltigen Acrylatharze haben in der Regel ein mittleres Molekulargewicht (Mw) von 9000 - 18000, Zweikomponenten-HS-Produkte ein Mw von < 5000 und
15 Zweikomponenten-LS-Produkte > 15000 Mw.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, eine Aerosolzubereitung für Zweikomponenten-Lacksprühdosen zu schaffen, bei denen die in der DE 196 36 221 C2 für Einkomponenten-
20 Sprühdosen angegebenen Werte mit einem Treibgas aus einem Propan/Butan-Gemisch und einem Mischungsverhältnis Lackmaterial zu Treibgas gewichtsmäßig etwa 75:25 bis 70:30 erzielt werden.

- 25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen der kennzeichnenden Teile der unabhängigen Ansprüche 1, 4 und 6 gelöst.

- Überraschenderweise enthält man bei MS-OH-Acrylatharzen bessere Propan/Butan-Verträglichkeiten in den geforderten
30 Verhältnissen von 75:25 bis 70:30, wenn man ausschließlich OH-Acrylatharze mit einem niedrigen Styrolgehalt einsetzt. Dies alleine ist jedoch nicht ausreichend. Es besteht nämlich bei der Propan/Butan-Verträglichkeit eine starke Abhängigkeit von der OH-Zahl (bezogen auf Festharz). Es hat sich gezeigt, dass
35 OH-gruppenhaltige Acrylatharze mit einer OH-Zahl < 80 unab-

hängig von ihrer Monomeren-Zusammensetzung eine sehr gute Propan/Butan-Verträglichkeit haben. Von 90 - 140 ist sie für viele Anwendungen noch ausreichend, während sie über 150 absolut unverträglich ist.

5

Eine Erhöhung oder Erniedrigung des Säurezahl ist in bezug auf die Propan/Butan-Verträglichkeit unkritisch. Gewöhnlich werden Harze mit einer Säurezahl zwischen 5 und 30 (mg KOH/g Festharz) ausgewählt. Für eine gute Propan/Butan-Verträglichkeit aller möglichen Harztypen ist es gemeinsam wichtig, eine Lösungsmiteileinstellung mit einem Gemisch von zwei Teilen Ester (z. B. Butylacetat) und einem Teil Aromaten (z.B. Xylol, Solvesso 100) vorzunehmen.

15 In der Regel werden OH-gruppenhaltige Acrylharze in Aromaten synthetisiert oder gekocht, jedoch sind 50 - 60 % Festkörperlösungen in reinen Aromaten grundsätzlich schlechter als 2:1 Ester/Aromaten-Gemische.

20 Zum Weiterverdünnen auf Spitzviskosität für die Sprühdosenabfüllung erfüllen Keton/Ester-Mischungen die geforderte Propan/Butan-Verträglichkeit von 75:25 bis 70:30. Eine vorteilhafte Einstellverdünnung besteht aus 50 - 55 % Aceton, 35 - 40 % Butylacetat und 10 - 15 % Methoxidpropylacetat (gewichtsmäßig).

25

Bei Einkomponenten-Sprühdosen werden üblicherweise Einstellverdünnungen mit 90 - 95 % Anteil Aceton gewichtsmäßig verwendet. Für Zweikomponenten-Füller und Zweikomponenten-Klarlacke sind diese gewöhnlichen Zusammensetzungen von Nachteil

30 sowohl hinsichtlich der Propan/Butan-Verträglichkeit als auch in Bezug auf Verlauf, Verspritzbarkeit, Spritznebelaufnahme, Glanz, Aussprührate und Auswurf in Gramm. Die oben angeführte Verdünnung für Zweikomponenten-Produkte verbessert überr-

schenderweise alle oben aufgeführten Verträglichkeits-, Applikations- und Eigenschaftsparameter.

5 Auch Konzentration, Festkörper und Spritzviskosität bei handelsüblichen Zweikomponenten-Füller und Zweikomponenten-Klarlacken bekommen eine entscheidende Bedeutung für die Propan/Butan-Verträglichkeit. Gut ist eine Viskosität von 20-24" Auslaufviskosität in einem DIN-Becher mit 3 mm Düse, ideal ist eine Spritzviskosität von 21".

10 Völlig unerwartet und überraschend ergaben die Auswahlkriterien und Parameter für ausreichend Propan/Butan-verträgliche Zweikomponenten-Lackmaterialien, insbesondere für Zweikomponenten-Füller und Zweikomponenten-Klarlacke drei unterschied-
15 liche Zusammensetzungen, die geforderten gewichtsmäßigen Mischungsverhältnisse von 75:25 bis 70:30 zu erfüllen:

1. HS-Klarlacke und HS-Füller basierend auf OH-gruppenhaltigen HS-Acrylharzen mit höherem Festkörpergehalt und einem
20 mittleren Molekulargewicht von < 5000 Mw, vorzugsweise von 2500 bis 4500, bei gleichzeitigem Verzicht von Styrol im Monomergemisch und einer OH-Zahl von < 150, vorzugsweise von 130 bis 140. Eine solche Aerosolzubereitung gewährleistet eine ausreichende Reaktivität, Wetterbeständigkeit, Chemikalienre-
25 sistenz, Glanzerhaltung, Lösemittelbeständigkeit und gute chemische Vernetzung.

2. MS-Klarlacke und MS-Füller mit mittlerem Festkörper, eine
30 eine gute chemische Vernetzung bewirkende styrolarme Monomerenzusammensetzung, eine OH-Zahl zwischen 130 und 140 und ein mittleres Molekulargewicht von < 15000, vorzugsweise von 9000 bis 13000 Mw.

3. LS-Klarlacke und LS-Füller mit niedrigem Festkörpergehalt
35 und einem höheren Styrolgehalt und einem mittleren Molekular-

gewicht von > 15000 und einer OH-Zahl von < 80, vorzugsweise von 45 bis 60.

5 Dadurch wird eine zur Hochdruck-Spritzpistole vergleichbare Applikation und Arbeitsgeschwindigkeit von 20 bis 22 g Aussprührate von spritzfertigem Material in 10 Sekunden erreicht. Diese Technologie ist Gegenstand der DE 196 36 221 C2 der Anmelderin und wird von dieser bei Einkomponenten-lacksprühdosen für die Applikation von Autoreparaturlackmaterialien verwendet.

15 Damit wurden OH-gruppenhaltigen Acrylatharze gefunden, mit denen funktionierende Formulierungen von 2 Komponenten-Füllern und Zweikomponenten-Klarlacken in für die Applikation notwendigen Mischungsverhältnissen von 75:25 bis 70:30 gewichtsmäßig möglich wurden.

20 OH-gruppenhaltige Acrylharze mit OH-Zahlen von 45 bis 60 für Zweikomponenten-Füller und Zweikomponenten-Klarlacke wiesen aufgrund der niedrigen OH-Zahl gravierende lacktechnische Nachteile auf. Wegen der geringen OH-Zahl ist nur eine eingeschränkte chemische Vernetzung und Aushärtung mit aliphatischen Polyisocyanaten möglich. Sowohl die unzureichende Wetterbeständigkeit, Lösemittelbeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Durchhärtung in höheren Schichtdicken als
25 45 bis 50 μm bei Zweikomponenten-Klarlacken schließen normalerweise eine Anwendung nach den Spezifikationen der Automobilindustrie aus, z.B. wegen mangelnder Beständigkeit gegen Superkraftstoff bei Fahrzeuglacken ausreichend. Bei Zweikomponenten-Füllern auf Basis dieser Harze sind Kohäsionsbrüche ab einer Schichtdicke von 80 μm aufgetreten. Diese
30 Produkte härten aufgrund der niedrigen OH-Zahlen nur zu Zweikomponenten-PUR-Qualitäten der zweiten oder dritten Qualitätsstufe aus. Es überwiegt noch sehr stark die physikalische Trocknung wie bei den Einkomponenten-Sprühdosenlacken.
35

Gewöhnlich setzt man solche 2 Komponenten-Füller und Zweikomponenten-Klarlacke der beschriebenen Provenienz nicht als Profi-Autoreparaturlackqualität, sondern nur für Industrieanwendung ein.

5

Erfindungsgemäß konnten die chemischen und lacktechnischen Nachteile dadurch eliminiert werden, dass man die OH-gruppenhaltigen Acrylatharze nicht gemäß ihrer OH-Zahl stöchiometrisch mit aliphatischen Polyisocyanaten als Härter vernetzte, sondern eine 100 bis 300 %-ige Übervernetzung vornahm. Lediglich die Luft- und Ofentrocknung verzögerten sich dadurch in vertretbarem Rahmen während Lösemittelbeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Wetterbeständigkeit deutlich verbessert wurden, so daß ein Einsatz als Autoreparaturlack möglich wurde.

15

Patentansprüche:

- 5 1. Aerosolzubereitung für Zweikomponenten-Lacksprühdosen, insbesondere für Zweikomponenten-Füller und Zweikomponenten-Klarlacke, wobei das aus OH-gruppenhaltigen Acrylharzen bestehende Lackmaterial und der aus aliphatischen Polyisocynaten bestehende Härter in zwei verschiedenen Behältern innerhalb einer Sprühdose eingefüllt werden und erst unmittelbar vor der Verarbeitung zusammengeführt und mittels des aus einem Propan/Butan-Gemisch bestehenden Treibgases gemeinsam aus der Sprühdose verspritzt werden, und wobei das Verhältnis verdünntes Lackmaterial zu Treibgas gewichtsmäßig etwa 75:25 bis 70:30
- 15 beträgt, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Lackmaterial aus OH-gruppenhaltigen HS (High Solid)-Acrylharzen mit höherem Festkörpergehalt und einem mittleren Molekulargewicht von > 5000 besteht, dass das Monomerengemisch kein Styrol aufweist und eine OH-Zahl von > 150 hat.
- 20 2. Aerosolzubereitung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Lackmaterial ein mittleres Molekulargewicht von 2500 bis 4500 hat.
- 25 3. Aerosolzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die OH-Zahl zwischen 130 und 140 liegt.
- 30 4. Aerosolzubereitung für Zweikomponenten-Lacksprühdosen, insbesondere für Zweikomponenten-Füller und Zweikomponenten-Klarlacke, wobei das aus OH-gruppenhaltigen Acrylharzen bestehende Lackmaterial und der aus aliphatischen Polyisocynaten bestehende Härter in zwei verschiedenen Behältern innerhalb einer Sprühdose eingefüllt werden und erst unmittelbar vor der Verarbeitung zusammengeführt und mittels des aus einem Propan/Butan-Gemisch bestehenden Treibgases gemeinsam aus der Sprüh-
- 35

dose verspritzt werden, und wobei das Verhältnis verdünntes Lackmaterial zu Treibgas gewichtsmäßig etwa 75:25 bis 70:30 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass das Lackmaterial aus OH-gruppenhaltigen MS (Medium Solid)-Acrylharzen mit mittlerem Festkörpergehalt und einem mittleren Molekulargewicht von < 15000 besteht und dass das Monomerengemisch einen geringen Anteil Styrol aufweist und eine OH-Zahl zwischen 130 und 140 hat.

5 5. Aerosolzubereitung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Lackmaterial ein mittleres Molekulargewicht von 9000 bis 13000 hat.

15 6. Aerosolzubereitung für Zweikomponenten-Lacksprühdosen, insbesondere für Zweikomponenten-Füller und Zweikomponenten-Klarlacke, wobei das aus OH-gruppenhaltigen Acrylharzen bestehende Lackmaterial und der aus aliphatischen Polyisocyanaten bestehende Härter in zwei verschiedenen Behältern innerhalb einer Sprühdose eingefüllt werden und erst unmittelbar vor der Verarbeitung zusammengeführt und mittels des aus einem Propan/Butan-Gemisch bestehenden Treibgases gemeinsam aus der Sprühdose verspritzt werden, und wobei das Verhältnis verdünntes Lackmaterial zu Treibgas gewichtsmäßig etwa 75:25 bis 70:30 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass das Lackmaterial aus OH-gruppenhaltigen LS (Low Solid)-Acrylharzen mit niedrigem Festkörpergehalt und höherem Styrolgehalt, einem mittleren Molekulargewicht von > 15000 und einer OH-Zahl von > 80 besteht.

30 7. Aerosolzubereitung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die OH-Zahl zwischen 45 und 60 liegt.